

PCT/JP2004/003475

18. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 7 2 3 8 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 7 2 3 8 9 ]

出 願 人            旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

REC'D 10 JUN 2004

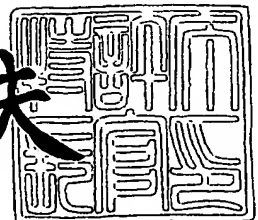
WIPO            PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 9 3 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030230

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/02  
C08G 63/78

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 東 洋一郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社  
内

【氏名】 藤本 克宏

【特許出願人】

【識別番号】 0000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

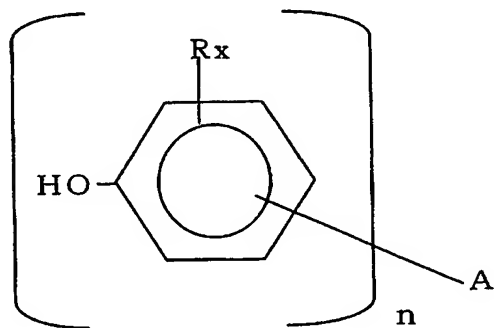
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリトリメチレンテレフタレート組成物とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 50モル%以上がトリメチレンテレフタレート繰り返し単位から構成されるポリトリメチレンテレフタレートポリマーと、下記式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)を有する化合物および下記式(2)で表される2級アミン基(b)を有する化合物、あるいは下記式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)および下記式(2)で表される2級アミン基(b)を同時に有する化合物からなることを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート組成物。

【化1】



(式 1)

(式中、RはC<sub>1-30</sub>アルキルから独立に選択され、そして少なくとも1つのRはフェノール性水酸基に対してオルト位にあり、Xは1から4までの整数であり、AはC<sub>5-50</sub>のヒドロカルビルまたはヘテロカルビル基であり、そしてnは1から4までの整数である。)

【化2】



(式 2)

【請求項 2】 50 モル%以上がトリメチレンテレフタレート繰り返し単位から構成されるポリトリメチレンテレフタレートポリマーと下記式 (1) で表されるフェノール性水酸基 (a) を有する化合物および下記式 (2) で表される 2 級アミン基 (b) を有する化合物からなることを特徴とする請求項 1 に記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物。

【請求項 3】 50 モル%以上がトリメチレンテレフタレート繰り返し単位から構成されるポリトリメチレンテレフタレートポリマーと下記式 (1) で表されるフェノール性水酸基 (a) および下記式 (2) で表される 2 級アミン基 (b) を同時に有する化合物からなることを特徴とする請求項 1 に記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物。

【請求項 4】 式 (1) で表されるフェノール性水酸基 (a) と式 (2) で表される 2 級アミン基 (b) の当量が、トリメチレンテレフタレート繰り返し単位 1 モル当たり、それぞれ 0.001 ~ 1.0 ミリ当量の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物。

【請求項 5】 式 (1) で表されるフェノール性水酸基 (a) および式 (2) で表される 2 級アミン基 (b) を同時に有する化合物が、N, N-ヘキサノール, 6-ジイソプロピル[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]および/または 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールであることを特徴とする請求項 3 に記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物。

【請求項 6】 硫黄原子を含む有機基をさらに含み、該硫黄原子がトリメチレンテレフタレート繰り返し単位 1 モル当たり、0.001 ~ 1.0 ミリ当量の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物。

【請求項 7】 エステル化反応あるいはエステル交換反応が開始し、重縮合反応が実質的に終了して、ポリマーが冷却固化されるまでの間のいずれかの時期に、請求項 1 ~ 5 に記載された化合物を直接、あるいはトリメチレングリコール

を主体とするグリコールの溶液又は分散液として添加することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート組成物の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～5 のいずれかに記載された化合物を、ポリトリメチレンテレフタレートペレットに混練することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレート組成物の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～5 のいずれかに記載のポリトリメチレンテレフタレート組成物から得られる繊維または成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリトリメチレンテレフタレート組成物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、主たる繰返し単位がトリメチレンテレフタレートからなるポリエステルであって、熔融酸化時のアクロレイン発生が抑制されたポリエステル組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年ポリトリメチレンテレフタレート（以下「P T T」と略すこともある）は、繊維化した場合、低弾性率から由来する柔らかい風合、優れた弾性回復性、易染性といったナイロン繊維に類似した性質と、ウォッシュアンドウェア性、寸法安定性、耐黄変性といったポリエチレンテレフタレート繊維に類似した性質を併せ持つ画期的な繊維となり、その特徴を活かして、カーペットや衣料等への応用できる素材として注目され始めている。

【0003】

P T Tは、化学構造的に類似するポリエチレンテレフタレート（以下「P E T」と略す）やポリブチレンテレフタレート（以下P B T）と同様に、テレフタル酸（以下「T P A」と略す）またはテレフタル酸ジメチル（以下「D M T」と略す）のようなテレフタル酸の低級アルコールジエステルと、トリメチレングリコール（以下「T M G」と略す）とを、有機チタン化合物を触媒として少量用いて、熔融状態にて重合させてポリマーを得ることができる。

## 【0004】

P T TはP E TやP B Tなどと同じような方法で製造でき、しかも、P B TやP E Tにはない特徴をもっているために注目されてはいるが、熔融加工時に有害なアクロレインが発生することが知られている。そのため、アクロレインの発生を抑制する技術が望まれている。

アクロレインの発生を抑制する技術としては、ポリアミドのような窒素を含む有機物を熔融下でP T Tと混練することにより抑制できる技術が提示されている（例えば、特許文献1参照）。

## 【0005】

しかし、本出願人が、この方法を実際に実施したところ、アクロレイン抑制効果は非常に小さいものであった。また、得られたポリマーはかなり黄色味を帯びた色調となった。

また、P T Tの末端をヒンダードフェノールで封鎖することにより、アクロレインの発生を抑制する技術が提示されている（例えば、特許文献2参照）。

しかし、この方法も特許文献1同様、本出願人の追試によれば、アクロレイン抑制効果は小さいものであった。また得られたポリマーはかなり黄色味を帯びたものであった。つまり、アクロレインの抑制と色調を満足できる技術とは言い難いものであった。

このようにP T Tを熔融加工する際のアクロレイン発生抑制技術において、公知の技術ではその効果が充分ではなく、また色調も黄色味を帯びた色のP T T組成物しか得られないといった問題があった。

## 【0006】

## 【特許文献1】

国際公開00/58393パンフレット

## 【特許文献2】

国際公開98/23662パンフレット

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、熔融加工する際のアクロレイン発生が少な

く、更に、P T T組成物そのものの色調及び溶融加工によって得られる製品の色調が良好なP T T組成物を提供することである。

# 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

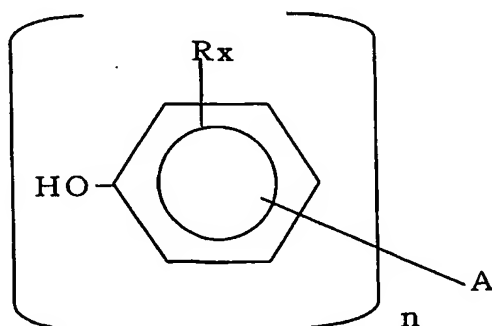
本発明者らは鋭意検討した結果、驚くべきことに、式(1)で表されるフェノール性水酸基を有する化合物と式(2)で表される2級アミン基を有する化合物、あるいは式(1)で表されるフェノール性水酸基と式(2)で表される2級アミン基を同時に有する化合物を添加することで、大幅にアクロレイン発生を抑制でき、かつ着色が少ないP T T組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

# 【0009】

本発明は50モル%以上がトリメチレンテレフタレート繰返単位から構成されるポリトリメチレンテレフタレートポリマーと、下記式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)を有する化合物および下記式(2)で表される2級アミン基(b)を有する化合物、あるいは下記式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)および下記式(2)で表される2級アミン基(b)を同時に有する化合物からなるP T T組成物である。

# 【0010】

## 【化3】



(式 1)

# 【0011】

(式中、各Rは、C<sub>1-30</sub>アルキルから独立に選択され、そして少なくとも1つのRはフェノール性水酸基に対してオルト位にあり、Xは1から4までの整数であり、Aは、C<sub>5-50</sub>のヒドロカルビルまたはヘテロカルビル基であり、そしてnは1から4までの整数である。)

【0012】

【化4】



(式 2)

【0013】

本発明のPTTとは、50モル%以上がトリメチレンテレフタレート繰返し単位から構成されるPTTである。該PTTには50モル%以下で1種類以上の他の共重合成分を含有することも含む。そのような共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2, 6-ナフタレンジカルボン酸、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸トリブチルメチルホスホニウム塩、3, 6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、3, 6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3, 5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸アンモニウム塩が挙げられる。

【0014】

また、3, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタメチレングリコール、1, 6-ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサン



ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸等のエステル形成性モノマーが挙げられる。

#### 【0015】

本発明の式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)を有する化合物について以下で詳細に説明する。式中の各Rは、炭素数が1から30のアルキル基から独立に選択されるものである。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などの線状アルキル基だけでなく、tert-ブチル基などに代表される分岐構造のアルキル基も含まれる。炭素数が30を超えると、PTTとの相溶性が低下するために、アクロレイン抑制効果が小さくなる。また、Rが無い場合にもアクロレイン抑制効果は非常に小さなものになってしまう。Rの炭素数は、好ましくは、1から20であって、更に好ましくは1から10である。中でも、アクロレイン発生抑制の観点から、炭素数が4のtert-ブチル基が好ましい。また、少なくとも1つのRはフェノール性水酸基に対してオルト位にあり、Xは1から4までの整数である。また、Aは炭素数が5から50のヒドロカルビルまたはヘテロカルビル基であり、そしてnは1から4までの整数である。

#### 【0016】

式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)を有する化合物としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤に由来する化合物がある。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリスツール-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレン-ビス[3-(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサノー-1, 6-ジイルビス[3

ー(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナミド]  
]、ベンゼンプロパン酸, 3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒド  
ロキシ, C7-C9側鎖アルキルエステル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチ  
ルペンタデシル) フェノールが挙げられる。

#### 【0017】

また、ジエチル[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ  
フェニル]メチル]ホスフォネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキ  
サ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6, -トリ  
イル) トリーp-クレゾール、カルシウムジエチルビス[[3, 5-ビス(1,  
1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート]、4,  
6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチ  
レン) ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロ  
ピオネート]、ヘキサメチレン ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4  
-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-  
tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2,  
4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス[(4-tert  
-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリル) メチル]-1, 3, 5-トリア  
ジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 6-ジ-tert-ブ  
チル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イ  
ルアミノ) フェノールなどである。

#### 【0018】

例えば、チバススペシャルティケミカル株式会社製のIrganox1010  
、Irganox1035、Irganox1076、Irganox1098  
、Irganox1135、Irganox1141、Irganox1222  
、Irganox1330、Irganox1425WL、Irganox15  
20、Irganox245、Irganox259、Irganox3114  
、Irganox3790、Irganox565、(「Irganox」は商標  
である) などがある。

#### 【0019】

本発明の式(2)で表される2級アミン基(b)を有する化合物について説明する。2級アミン基(b)を有する化合物としては、例えば、ナイロン6・6、ナイロン6、ナイロン4・6などのポリアミドやポリエチレンイミンなどのポリマー、更にはN-フェニルベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物(商品名: I r g a n o x 5 0 5 7)などから由来するものである。中でも、チバススペシャルティーケミカル株式会社製の I r g a n o x 5 0 5 7 から由来する有機基がアクロレイン抑制の観点から優れているので好ましい。

#### 【0020】

本発明の式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)及び式(2)で表される2級アミン基(b)を同一分子骨格内に含む有機基は、なかでもアクロレイン抑制効果が優れているので、好ましい。例えば、チバススペシャルティーケミカル株式会社製の I r g a n o x 1 0 9 8、I r g a n o x 5 6 5 から由来する有機基などである。

#### 【0021】

次に、P T T組成物中に式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)及び式(2)で表される2級アミン基(b)を同時に有する化合物とは、式(1)表されるフェノール性水酸基及び式(2)で表される2級アミン基(b)を有する化合物がポリトリメチレンテレフタレート組成物中に存在している場合と、末端や分子骨格内に該有機基が化学結合により取り込まれているP T Tが存在している場合のいずれの場合も含む。式(1)フェノール性水酸基(a)のみ、または式(2)の2級アミン基(b)のみを有する化合物のどちらか一方のみが存在している場合では、溶融酸化時に発生するアクロレインの抑制効果は非常に小さいものであり、式(1)の(a)と式(2)の(b)を含む化合物が共存していることによってはじめて、アクロレイン抑制効果は非常に大きくなる。

#### 【0022】

次に、フェノール性水酸基(a)を有する化合物および2級アミン基(b)を有する化合物、あるいはフェノール性水酸基(a)および2級アミン基(b)を同時に有する化合物の添加量は、P T Tを構成している繰返し単位1モル当たり、フェノール性水酸基(a)又は2級アミン基(b)が、それぞれ0.001

ミリ当量から 1.0 ミリ当量の範囲となるように添加することが好ましい。該化合物の量は多ければ多いほど溶融酸化時のアクロレイン発生量が小さくなるが、一方で得られる製品の色調の悪化、強度低下、ブリードアウトが生じる。好ましい量としては、それぞれのフェノール性水酸基 (a) 又は 2 級アミン基 (b) が、好ましくは、0.005 ミリ当量から 0.5 ミリ当量、さらに好ましくは、0.01 ミリ当量から 0.3 ミリ当量である。

#### 【0023】

また、PTT とフェノール性水酸基 (a) を有する化合物および式 (2) で表される 2 級アミン基 (b) を有する化合物、あるいは式 (1) で表されるフェノール性水酸基 (a) および式 (2) で表される 2 級アミン基 (b) を同時に有する化合物により、溶融酸化時のアクロレインの発生を低減できるが、さらに硫黄を含む化合物を添加することにより、より一層低減させることができる。

硫黄を含む化合物とは、分子骨格内に硫黄原子を含むものであればよく、該化合物は PTT の骨格に取れこまれていても良いし、PTT 骨格に取り込まれていなくてもよく、ジドデシル-3, 3'-チオジプロピネート、ジオクタデシル-3, 3'-チオジプロピネートなどが挙げられる。

#### 【0024】

具体的には、それぞれ、チバスペシャリティーケミカル社製の Irganox PS 800FL、Irganox PS 802FL (「Irganox」は商標である) や、旭電化株式会社製のアデカスタブ AO-23 (CAS-No 66534-05-2)、アデカスタブ AO-412S (CAS-No 29598-76-3)、アデカスタブ AO-503A (CAS-No 10595-72-9) (「アデカスタブ」は商標である。) などのチオエーテル系酸化防止剤から由来する化合物が好ましい。中でも、アデカスタブ A-412S から由来する化合物が色調の悪化が少ないために最も好ましい。

#### 【0025】

硫黄を含む化合物の量としては、PTT を構成している繰返し単位当たり 1 モル当たり、硫黄原子のモル量で、それぞれ 0.001 ミリモルから 1.0 ミリモルの範囲であることが好ましい。硫黄原子のモル量は多ければ多いほど、溶融

酸化時のアクロレイン発生量は小さくなるが、一方で得られる製品の色調の悪化、強度低下、ブリードアウトが生じてしまう。更に好ましくは、0.005ミリモルから0.5ミリモル。更に好ましくは、0.01ミリモルから0.3ミリモルである。

本発明では、必要に応じて各種の添加剤、例えば艶消し剤、難燃剤、帯電防止剤、消泡剤、整色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、増白剤などを共重合または混合する場合もある。これらの添加剤は重合の任意の段階で入れることができる。また、ガラスファイバーなどを入れる場合もある。

#### 【0026】

次に、本発明の製造方法について説明する。

通常PTTは、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールジエステルと、トリメチレングリコールとを、無触媒あるいは金属カルボン酸塩、チタンアルコキサイド等の触媒存在下でエステル交換反応または直接エステル化反応を行い、ビス(3-ヒドロキシプロピル)テレフタレートを得た後、該ビス(3-ヒドロキシプロピル)テレフタレートをチタンアルコキサイドやアンチモン酸化物等の触媒存在下、熔融状態にて加熱して、副生するトリメチレングリコールを系外に抜き出しながら重縮合反応させてポリマーを得る。

#### 【0027】

本発明の式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)を有する化合物および式(2)で表される2級アミン基(b)を有する化合物、あるいは式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)および式(2)で表される2級アミン基(b)を同時に有する化合物は、通常のPTTを製造する任意の段階でPTT反応液中に該化合物を添加することにより得ることができる。例えば、式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)を有する化合物および式(2)で表される2級アミン基(b)を有する化合物、あるいは式(1)で表されるフェノール性水酸基(a)および式(2)で表される2級アミン基(b)を同時に有する化合物を、トリメチレングリコールに溶解又は分散させた後、この溶液または分散液をそのままエステル化反応またはエステル交換反応に添加し、その後重縮合反応するこ

とによって得ることができる。また、該化合物をエステル交換反応又はエステル化反応終了後に添加してもよいし、重縮合反応終了後に一旦固化された P T T 組成物に混練機などで熔融しながら、添加しても良い。またこれらの化合物の添加順序はいずれを先に入れても構わないし、同時に添加してもよい。

#### 【0028】

アクロレイン抑制と得られるポリマーの色調の観点から、フェノール性水酸基 (a) を有する化合物と 2 級アミン (b) を有する化合物、あるいはフェノール性水酸基 (a) と 2 級アミン (b) を同時に有する化合物を製造工程の後半で添加することが好ましく、具体的には重縮合終了後の冷却固化するまでの熔融状態で添加するか、あるいは一旦固化して得られたポリマーを混練機などによって再熔融して、添加することが好ましい。理由は定かでないが、重合初期から P T T 中に共存していると、長期に渡る熱履歴によって、変質するために、アクロレイン抑制効果が小さくなったり、着色したりするためと考えられる。

#### 【0029】

##### 【実施例】

以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

##### (1) 極限粘度 $[\eta]$

極限粘度  $[\eta]$  は、オストワルド粘度計を用い、35℃、o-クロロフェノール中での比粘度  $\eta_{sp}$  と濃度 C (g/100ミリリットル) の比  $\eta_{sp}/C$  を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

##### (2) 色調 (L 値、b\*値)

スガ試験機 (株) のカラーコンピューターを用いて測定した。

##### (3) アクロレイン発生量

ポリマー 5 g を直径 5.3 cm のアルミシャーレ内に均一に置き、270℃にて 50 ml/min の空気をポリマーに接触させながら、30 分間に発生するア

クロレインを $-70^{\circ}\text{C}$ に冷却したメタノールで補足し、メタノールに補足したア  
クロレイン量はガスクロマトグラフィーにて測定した。

### 【0030】

#### 【実施例1】

タービン状の攪拌翼を有した縦型攪拌反応装置にDMT 1300 kg、TMG 1120 kg、触媒としてテトラブチルチタネートを得られるポリマーに対して 0.1重量%となるように仕込み、常圧下、 $160\sim 220^{\circ}\text{C}$ に昇温しながら3時間エステル交換反応を行いPTTのオリゴマーを得た。エステル交換反応終了と同時に、Irganox 1076（チバスペシャルティーケミカル株式会社製）を0.69 kg、Irganox 5057（チバスペシャルティーケミカル株式会社製）を0.69 kgをTMG 69 kg中に分散させて、得られたPTTオリゴマーに添加し、5分間常圧で混合した。引き続き、上記のPTTオリゴマーを、アンカー状の攪拌翼を有した縦型攪拌反応装置に移送し、 $260^{\circ}\text{C}$ にて減圧下で重縮合反応し、PTTポリマーを得た。減圧度は時間とともに下げていき、最終的には100 Paとした。重縮合触媒はエステル交換反応に用いたものをそのまま用い、新たに追加はしなかった。得られたPTTポリマーは固有粘度が0.75 dl/gであった。色調は $L^*$ が90、 $b^*$ が5と良好であった。また、この得られたPTTポリマーを $270^{\circ}\text{C}$ 、空気下でのアクロレイン発生量を評価した。その結果、アクロレインの発生量はポリマー重量当たり0.010重量%と少なかった。

### 【0031】

#### 【実施例2】

Irganox 1076とIrganox 5057の代わりに、Irganox 1098（チバスペシャルティーケミカル株式会社製）に変更した以外は実施例1と同様に重合した。得られたPTTポリマーの固有粘度は0.76 dl/g、色調は $L^*$ が91、 $b^*$ が4と良好であった。またアクロレイン発生量は0.007重量%であった。

### 【0032】

#### 【実施例3】

アデカ AO-412S (旭電化株式会社製) を 0.69 kg 添加した以外は実施例 2 と同様に重合した。得られた PTT ポリマーの固有粘度は 0.76 dl/g、色調は L\* が 92、b\* が 2 と良好であった。またアクロレイン発生量は 0.004 重量% であった。

#### 【0033】

##### 【実施例 4】

Irganox 1098 を Irganox 565 (チバスペシャルティケミカル株式会社製) に変更した以外は実施例 3 と同様に重合した。得られた PTT ポリマーの固有粘度は 0.76 dl/g、色調は L\* が 92、b\* が 2 と良好であった。またアクロレイン発生量は 0.004 重量% であった。

#### 【0034】

##### 【比較例 1】

Irganox 1076 と Irganox 5057 とともに入れなかった以外は実施例 1 と同様に重合した。得られた PTT ポリマーの固有粘度は 0.76 g/l/g、色調は L\* が 93、b\* が 1 と良好であった。しかし、アクロレイン発生量は 0.04 重量% と非常に多いものであった。

#### 【0035】

##### 【比較例 2】

Irganox 1076 を 0.69 kg 入れて、Irganox 5057 を入れなかった以外は実施例 1 と同様に重合した。得られた PTT ポリマーの固有粘度は 0.76 dl/g、色調は L\* が 92、b\* が 2 と良好であった。しかし、アクロレイン発生量は 0.035 重量% と多いものであった。

#### 【0036】

##### 【比較例 3】

Irganox 1076 の量を 6.9 kg にした以外は比較例 2 と同様に重合した。得られた PTT ポリマーの固有粘度は 0.76 dl/g、色調は L\* が 75、b\* が 21 と非常に黄色味を帯びた色となった。アクロレイン発生量は 0.015 重量% であった。

#### 【0037】



## 【比較例 4】

重量平均分子量 20000 のナイロン 6.6 を 0.69 kg 入れた以外は比較例 1 と同様に重合した。得られた PTT の固有粘度は 0.76 dl/g、色調は L\* が 87、b\* が 10 であった。しかし、アクロレイン発生量は 0.034 重量% と多いものであった。

## 【0038】

## 【実施例 5】

比較例 1 で得られた充分乾燥した PTT ポリマー 1380 kg に対し、Irganox 1098 が 0.69 kg、アデカ AO-412 S が 0.69 kg を均一に混錬できるように、2 軸の押出機で混錬してペレット化した。得られた PTT ポリマーの固有粘度は 0.75 dl/g、色調は L\* が 93、b\* が 1 と良好であった。また、アクロレイン発生量は 0.003 重量% と非常に少ないものであった。

## 【0039】

【表 1】

	共存方法	式 (1) 量 ミリ当量	式 (2) 量 ミリ当量	硫黄原子 量 ミリモル	固有粘度 dl/g	L*	b*	アクロレ イン量 重量%
実施例 1	エステル 交換終了 後に添加	Irganox 1076 0.15	Irganox 5057 0.49		0.75	90	5	0.01 0
実施例 2	エステル 交換終了 後に添加	Irganox 1098 0.26	Irganox 1098 0.26		0.76	91	4	0.00 7
実施例 3	エステル 交換終了 後に添加	Irganox 1098 0.26	Irganox 1098 0.26	アデカ AO-412S 0.28	0.76	92	2	0.00 4
実施例 4	エステル 交換終了 後に添加	Irganox 565 0.12	Irganox 565 0.12	アデカ AO-412S 0.28	0.76	92	2	0.00 4
比較例 1	エステル 交換終了 後に添加				0.76	93	1	0.04 0
比較例 2	エステル 交換終了 後に添加	Irganox 1076 0.15			0.76	92	2	0.03 5
比較例 3	エステル 交換終了 後に添加	Irganox 1076 1.5			0.76	75	21	0.01 5
比較例 4	エステル 交換終了 後に添加		Nylon6.6 0.73		0.76	87	10	0.03 4
実施例 5	重合後に 添加	Irganox 1098 0.26	Irganox 1098 0.26	アデカ AO-412S 0.28	0.75	93	1	0.00 3

※ 式 (1) 量は PTT を構成する繰り返し単位 1 mol 当たりに対するフェノール性水酸基のミリ当量

※ 式 (2) 量は PTT を構成する繰り返し単位 1 mol 当たりに対する 2 級アミンのミリ当量

※ 硫黄原子量は PTT を構成する繰り返し単位 1 mol 当たりに対する硫黄原子のミリモル

※ アクロレイン量はポリマー重量に対する 270℃×30 分の空気下で発生するアクロレイン量 (重量%)

【0040】

【発明の効果】

PTT とフェノール性水酸基 (a) を有する化合物および 2 級アミン基 (b) を有する化合物、あるいは (a) および (b) を同時に有する化合物からなる PTT 組成物により、熱酸化時に発生する有害なアクロレインを抑制できる。また、得られた PTT 組成物は色調も良好である。そのため繊維化したり樹脂化したりする際や製品からのアクロレイン発生が抑制できるだけでなく、色調の優れた PTT ポリマーからなる製品を製造することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱酸化時に発生する有害なアクロレインの発生を抑制し、かつ色調の悪化の少ない P T T 組成物及び該組成物の製造法を提供する。

【解決手段】 P T T と、フェノール性水酸基（a）を有する化合物および 2 級アミン基（b）を有する化合物、あるいはフェノール性水酸基（a）および 2 級アミン基（b）を同時に有する化合物からなる P T T 組成物。

【選択図】 選択図なし

【書類名】	出願人名義変更届（一般承継）
【提出日】	平成15年10月 7日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003- 72389
【承継人】	
【識別番号】	303046314
【氏名又は名称】	旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】	藤原 健嗣
【提出物件の目録】	
【物件名】	商業登記簿謄本 1
【援用の表示】	平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
【物件名】	承継証明書 1
【援用の表示】	平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2003-072389

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 7 2 3 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社